(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 678 213**

(51) Int. CI.:

C08J 3/20 (2006.01)
C08J 3/205 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2013 PCT/EP2013/069482**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044759**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2013 E 13766015 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2898002**

(54) Título: **Producción de una mezcla de poliolefina y organopolisiloxano**

(30) Prioridad:

19.09.2012 EP 12306135

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2018

(73) Titular/es:

MULTIBASE SA (33.3%)
Z.I. Chartreuse-Guiers
38380 St. Laurent du Pont, FR;
DOW SILICONES CORPORATION (33.3%) y
MULTIBASE INC. (33.3%)

(72) Inventor/es:

HABIMANA, JEAN DE LA CROIX;
HAYS, TED y
PRELE, PATRICK

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de una mezcla de poliolefina y organopolisiloxano

La presente invención se refiere a la producción de una mezcla polimérica mediante la mezcla de un polímero orgánico termoplástico y un organopolisiloxano a una temperatura superior al punto de fusión del polímero orgánico termoplástico. Tal proceso de mezcla se puede usar para producir una mezcla polimérica en la cual el organopolisiloxano se dispersa en una matriz del polímero orgánico termoplástico. La mezcla polimérica es especialmente útil como mezcla madre ("masterbatch") que se puede mezclar con otro polímero orgánico termoplástico para producir una composición polimérica orgánica que contiene una proporción pequeña de organopolisiloxano. La mezcla madre se forma habitualmente añadiendo un organopolisiloxano en forma líquida a un polímero orgánico termoplástico en forma líquida, mezclando los componentes de manera íntima en fase líquida y enfriando la mezcla para formar la mezcla madre en forma sólida. La mezcla madre está a menudo en forma práctica de polvo o gránulos.

Los polímeros orgánicos termoplásticos se pueden procesar, por ejemplo, mediante combinación y mezcla o por moldeo, por ejemplo moldeo por inyección o extrusión, para producir alambres, cables, películas, fibras o estructuras moldeadas como piezas para el interior de automóviles. Se ha propuesto dispersar una composición de polisiloxano por toda la estructura de un polímero orgánico termoplástico mediante la técnica de mezcla madre por ejemplo en el documento de la patente de Estados Unidos 5.844,031. El polisiloxano puede mejorar las propiedades del polímero orgánico termoplástico, por ejemplo, puede disminuir su coeficiente de rozamiento, aumentar su hidrofobia y/o aumentar su resistencia a la abrasión, su resistencia al rayado y su resistencia al desgaste por el uso.

El documento de la patente CN 1428370 describe una composición que incluye (% en peso) de 85 a 95 % de polietileno de peso molecular ultraalto, de 3 a 15 % de polisiloxano y de 0,2 a 2 % de antioxidante.

El documento de la patente CN102153831 describe un compuesto de resina de estireno, polietileno clorado y acrilonitrilo que comprende un polvo de injerto de estireno, polietileno clorado y acrilonitrilo, una resina de acrilonitrilo y estireno, una mezcla madre en grano resistente a la intemperie, un agente lubricante un antioxidante y un estabilizante frente al calor.

El documento de la patente JP2001-335691 describe una composición de resina que contiene una resina de silicona de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 1.000 a 50.000, una resina de silicona de alto peso molecular que tiene un peso molecular de 200.000 a un millón y un amidoácido graso superior. El documento de la patente JP2001-335691 describe una composición preparada mezclando (A) una resina de silicona de peso molecular comprendido entre 10.000 y 40.000, (b) una resina de silicona de peso molecular comprendido entre 300.000 y 500.000, (C) oleamida, (D) resina de poliolefina, por ejemplo, una resina de polietileno de baja densidad y aditivos opcionales (por ejemplo, antioxidantes, retardantes de llama, pigmentos).

El documento de la patente de Estados Unidos US2003/0212159 describe una composición polimérica espumable que puede contener uno o más aditivos, por ejemplo, cargas o rellenos inorgánicos, antioxidantes, colorantes, pigmentos, estabilizantes frente a la luz, agentes de blanqueado óptico, eliminadores de ácidos, absorbentes de radiación ultravioleta, plastificantes, productos de ayuda para el procesado, aditivos para resistencia a la ignición, modificadores de la viscosidad, aditivos antiestáticos o productos de ayuda para la extrusión.

Para obtener todas las ventajas de la mezcla madre de silicona, se necesita obtener una dispersión homogénea y muy fina del organopolisiloxano en una matriz del polímero orgánico termoplástico para asegurar una larga vida útil de almacenamiento de esta composición fabricada a partir de dos polímeros incompatibles. Esto requiere una mezcla exhaustiva y minuciosa del polímero orgánico termoplástico y del organopolisiloxano en condiciones de alto cizallamiento a una temperatura a la cual tanto el polímero orgánico termoplástico como el organopolisiloxano están en fase líquida cuando se forme la mezcla madre. Cuando no se controla bien la dispersión del organopolisiloxano, ello da como resultado rendimientos inconsistentes cuando la mezcla madre se combina con una matriz polimérica orgánica termoplástica. Por ejemplo, el resultado puede ser la formación de geles durante la extrusión, variaciones altas en los coeficientes de rozamiento, deslaminación o transferencia del organopolisiloxano de una superficie a otra durante la producción de películas. También puede dar como resultado propiedades de resistencia al rayado de bajo nivel o variables cuando se moldean piezas de plástico por inyección.

Un siloxano o polisiloxano u organopolisiloxano o silicona es un compuesto que contiene silicio que tiene enlaces Si-O-Si repetitivos. Tales enlaces Si-O-Si repetitivos forman una cadena polimérica. El organopolisiloxano tiene grupos que cuelgan que son grupos químicos situados en los átomos de Si a lo largo de la cadena polimérica. El organopolisiloxano tiene grupos terminales. Un grupo terminal es un grupo químico situado en un átomo de silicio que está en un extremo de la cadena polimérica.

El organopolisiloxano puede ser un organopolisiloxano que comprende al menos una de las siguientes unidades: unidad M (mono-funcional), unidad D (di-funcional), unidad T (tri-funcional), unidad Q (tetra-funcional). Las unidades M tienen la fórmula $R_3SiO_{1/2}$ donde R es un sustituyente, preferiblemente un sustituyente orgánico y cada R puede ser igual o diferente en cada átomo individual de Si. Las unidades D tienen la fórmula $R_2SiO_{2/2}$ donde R es un sustituyente, preferiblemente un sustituyente orgánico y cada R puede ser igual o diferente en cada átomo individual

de Si. Las unidades Q tienen la fórmula $SiO_{4/2}$. Las unidades T tienen la fórmula $RSiO_{3/2}$ donde R es un sustituyente, preferiblemente un sustituyente orgánico. Cada sustituyente R se puede escoger por ejemplo entre grupos alquilo, arilo, alquenilo, acrilato, metacrilato y otros. Por ejemplo, puede ser un grupo alquenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo vinilo o un grupo hexenilo.

Un organopolisiloxano ramificado contiene típicamente al menos una unidad T y/o al menos una unidad Q. Un organopolisiloxano lineal contiene típicamente unidades D y, opcionalmente, unidades M. Un polímero es un compuesto que contiene unidades de repetición que forman típicamente al menos una cadena polimérica. Un polímero se denomina polímero orgánico cuando las unidades de repetición contienen átomos de carbono. Un polímero orgánico se denomina polímero orgánico termoplástico cuando se hace líquido cuando se calienta.

Hemos encontrado que cambios pequeños en las condiciones de procesado usadas en la preparación de la mezcla madre pueden afectar a la estructura molecular del organopolisiloxano. A su vez, ello puede afectar a las propiedades de la composición de polímero orgánico termoplástico con la cual se combine la mezcla madre. Existe la necesidad de un procedimiento en el cual no cambie la estructura molecular del organopolisiloxano durante la producción de la mezcla madre o bien que dicha estructura molecular sea menos sensible a las variaciones en las condiciones de procesado durante la producción de la mezcla madre.

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de una composición polimérica que comprende un organopolisiloxano dispersado en un polímero orgánico termoplástico susceptible de degradación termo-radicálica o reticulación cuando se somete a una alta energía de combinación a una temperatura por encima de su punto de fusión, en el que en una primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan a una temperatura a la cual tanto el polímero orgánico termoplástico como el organopolisiloxano están en fase líquida, para formar una mezcla madre, y en una segunda etapa (II) la mezcla madre se mezcla con más polímero orgánico termoplástico para formar una composición polimérica que tiene una concentración más baja de organopolisiloxano que la de la mezcla madre, caracterizado porque en la primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan en presencia de un aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o el reticulado del polímero orgánico termoplástico.

La invención proporciona un procedimiento de acuerdo con ello para la producción de una composición polimérica que comprende un organopolisiloxano dispersado en un polímero orgánico termoplástico en el que en una primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan a una temperatura a la cual tanto el polímero orgánico termoplástico como el organopolisiloxano están en fase líquida, para formar una mezcla madre, y en una segunda etapa (II) la mezcla madre se mezcla con más polímero orgánico termoplástico para formar una composición polimérica que tiene una concentración más baja de organopolisiloxano que la de la mezcla madre, caracterizado porque en la primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan en presencia de un aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico.

El polímero orgánicotermoplástico es con frecuencia susceptible de la degradación termo-radicálica o reticulación cuando se somete a una combinación y mezcla de alta energía a una temperatura por encima de su punto de fusión.

Según la invención, hemos encontrado que la presencia de un aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o el reticulado del polímero orgánico termoplástico puede evitar que cambie la estructura molecular del organopolisiloxano durante el proceso de formación de la mezcla madre. Generalmente, los organopolisiloxanos no son susceptibles de degradación termo-radicálica o reticulación cuando se someten a cizallamiento a alta temperatura; las reacciones conocidas de degradación de los organopolisiloxanos implican generalmente hidrólisis y/o condensación de siloxano.

Preferiblemente, un polímero orgánico es un polímero en el cual los átomos de carbono representan al menos el 50 % de los átomos de la cadena principal del polímero. Ejemplos de polímeros orgánicos termoplásticos son poliolefinas como polipropileno, polietileno y copolímeros de propileno y/o de etileno; poli(cloruro de vinilo), poliestireno, copolímeros de estireno, butadieno y acrilonitrilo, poliamidas y poliaminas, poliésteres, polímeros acrílicos, acetales y polímeros de olefinas fluoradas. Todos estos polímeros orgánicos termoplásticos son en alguna medida susceptibles de degradación termo-radicálica o reticulación cuando se someten a cizallamiento a temperaturas por encima de su punto de fusión. La invención es especialmente ventajosa cuando el polímero orgánico termoplástico es una poliolefina. El polipropileno es especialmente susceptible a la degradación termo-radicálica cuando se somete a altas energías de mezcla y combinación a temperaturas superiores a su punto de fusión. El polímero puede ser polipropileno orientado biaxialmente (BOPP, por sus siglas en inglés). El polietileno es susceptible a la reticulación termo-radicálico cuando se somete a altas energías de mezcla y combinación a temperaturas más altas que su punto de fusión. El polímero orgánico es preferiblemente polipropileno o polietileno.

En algunas realizaciones preferidas, el polímero orgánico termoplástico es un caucho, incluso si la mayoría de los cauchos no tienen un comportamiento verdaderamente termoplástico. Un caucho es típicamente un elastómero de un dieno. Mediante la expresión “elastómero de un dieno” se quiere decir aquí un polímero que tiene propiedades elásticas a temperatura ambiente, a la temperatura de mezcla o a la temperatura de uso, que se puede obtener por polimerización a partir de un monómero que es un dieno. Típicamente, un elastómero de un dieno es un polímero

que contiene al menos un grupo eno (un doble enlace carbono C=C) que tiene un átomo de hidrógeno sobre el carbono alfa contiguo al enlace C=C. El elastómero de dieno puede ser un polímero natural, como caucho natural o puede ser un polímero sintético derivado al menos en parte de un dieno.

El elastómero de dieno puede ser caucho natural. De forma alternativa, el elastómero de dieno puede ser un polímero sintético que es un homopolímero o un copolímero de un monómero diénico (un monómero que porta dos dobles enlaces carbono-carbono, ya sean conjugados o no). Preferiblemente, el elastómero es un elastómero diénico "esencialmente insaturado", que es un elastómero diénico que resulta al menos en parte de monómeros diénicos conjugados, que tienen un contenido de partes o unidades de origen diénico (dienos conjugados) mayor de 15 % en moles. Más preferiblemente, es un elastómero diénico "altamente insaturado" que tiene un contenido de unidades de dieno de origen (dienos conjugados) que es mayor del 50 % en moles. También se pueden usar, de manera alternativa, aunque son menos preferidos, elastómeros de dienos como los cauchos butílicos, copolímeros de dienos y elastómeros de alfa-olefinas del tipo monómero dieno etileno-propileno (EPDM, por sus siglas en inglés), los cuales se pueden describir como elastómeros de dienos "esencialmente saturados" que tienen un bajo contenido (menor del 15 % en moles) de unidades de dieno de origen.

El elastómero de dieno puede ser, por ejemplo:

(a) cualquier homopolímero obtenido mediante polimerización de un monómero de tipo dieno conjugado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono;

(b) cualquier copolímero obtenido mediante copolimerización de uno o más dienos conjugados juntos o con uno o más compuestos aromáticos vinílicos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono;

(c) un copolímero ternario obtenido mediante copolimerización de etileno, de una alfa-olefina que tiene de 3 a 6 átomos de carbono con un monómero de tipo dieno no conjugado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, los elastómeros obtenidos a partir de etileno, a partir de propileno con un monómero de tipo dieno no conjugado del tipo previamente mencionado, como, en particular, 1,4-hexadieno, etiliden-norborneno o diciclopentadieno;

(d) un copolímero de isobuteno e isopreno (caucho butílico) y también las versiones haolgenadas de este tipo de copolímero, en particular las versiones cloradas o bromadas.

Dienos conjugados adecuados son, en particular, los compuestos siguientes: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-di-(alquil (grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono))-1,3-butadienos, como, por ejemplo, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, un aril-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. Compuestos vinil-aromáticos adecuados son, por ejemplo, estireno, orto, meta y para-metilestireno, la mezcla comercial "viniltolueno", para-ter-butilestireno, metoxiestirenos, cloroestirenos, vinilmesitileno, divinilbenceno y vinilnaftaleno.

Los copolímeros pueden contener entre 99 % y 20 % en peso de unidades de dieno y entre 1 % y 80 % en peso de unidades vinilaromáticas. Los elastómeros pueden tener cualquier microestructura, la cual es función de las condiciones de polimerización usadas, en particular de la presencia o ausencia de un agente modificador y/o aleatorizador y de las cantidades de agente modificador y/o aleatorizador usadas. Los elastómeros pueden ser, por ejemplo, elastómeros de bloques, estadísticos, secuenciales o microsecuenciales y se pueden preparar en dispersión o en disolución; pueden ser acoplados o en estrella o, de manera alternativa, funcionalizados con un agente de acoplamiento y/o de distribución en estrella o de funcionalización. Ejemplos de copolímeros de bloques preferidos son los copolímeros de bloque de estireno/butadieno/estireno (SBS, por sus siglas en inglés) y los copolímeros de bloques estireno-etileno/butadieno/estireno (SEBS, por sus siglas en inglés).

Los preferidos son los polibutadienos, y en particular aquellos que tienen un contenido de unidades 1,2 entre 4 % y 80 %, o aquellos que tienen un contenido de cis-1,4 de más de 80 %, los poliisoprenos, los copolímeros de butadieno y estireno, y en particular los que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5 % y 50 % en peso y, más particularmente, entre 20 % y 40 %, un contenido de enlaces 1,2 de la fracción de butadieno comprendido entre 4 % y 65 % y un contenido de enlaces 1,4 trans comprendido entre 20 % y 80 %, los copolímeros de butadieno e isopreno y, en particular, aquellos que tienen un contenido de isopreno de entre 5 % y 90 % en peso. En el caso de los copolímeros de butadieno, estireno e isopreno, aquéllos que son adecuados son, en particular, los que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5 % y 50 % en peso y, más en particular, entre 10 % y 40 %, un contenido de isopreno comprendido entre 15 % y 60 % en peso y, más particularmente, entre 20 % y 50 %, un contenido de butadieno entre 5 % y 50 % en peso y más particularmente entre 20 % y 40 %, un contenido de unidades 1,2 de la fracción de butadieno entre 4 % y 85 %, un contenido de unidades trans 1,4 de la fracción de butadieno comprendido entre 6 % y 80 %, un contenido de unidades 1,2 más 3,4 de la fracción de isopreno entre 5 % y 70 % y un contenido de unidades trans 1,4 de la fracción de isopreno comprendido entre 10 % y 50 %.

En una realización preferida de la presente invención, el polímero orgánico termoplástico es polipropileno de peso molecular relativamente alto que tiene un índice de fluidez (MFI, por sus siglas en inglés) inferior a 20. El MFI del polipropileno puede estar por ejemplo en el intervalo de 5 a 15. El polipropileno de bajo MFI necesita mucha energía

para su procesado o combinación y mezcla, pero se necesita mucha energía también para mezclar minuciosamente un poliorganosiloxano con cualquier poliolefina.

El poliorganosiloxano puede ser un polímero lineal de siloxano, tal como un polidiorganosiloxano, o puede ser un organopolisiloxano ramificado, un polímero de organosiloxano cíclico o una resina de siloxano ramificada, o una mezcla de de dos o más de los mencionados.

Preferiblemente, el organopolisiloxano comprende un polímero de siloxano predominantemente lineal. Tal organopolisiloxano lineal está sustancialmente libre de unidades T y de unidades Q. Tal organopolisiloxano lineal comprenderá esencialmente unidades D y unidades M sin unidades T y sin unidades Q, o bien estará exclusivamente formado por unidades D y unidades M sin unidades T y sin unidades Q.

Preferiblemente, el organopolisiloxano es distinto de una mezcla de polímeros de organopolisiloxano de intervalos de peso molecular significativamente diferentes.

Preferiblemente, la composición está libre de oleoamida.

Preferiblemente, el organopolisiloxano comprende un polímero de siloxano predominantemente lineal que tiene un peso molecular alto. Típicamente, su grado de polimerización (DP, por sus siglas en inglés) es mayor de 4000. Tal polímero de siloxano lineal de alto valor de DP se denomina con frecuencia “goma de silicona”. Una goma de silicona es típicamente un polímero de tipo polidialquilsiloxano predominantemente lineal, por ejemplo un polímero de tipo polidimetilsiloxano lineal de alta viscosidad. Preferiblemente, la viscosidad de una goma de silicona es al menos de 600.000 mm^2/s. La goma de silicona puede tener al menos un grupo funcional en posición terminal, preferiblemente al menos dos. El polímero de siloxano lineal de alto DP puede tener por ejemplo un valor de DP en el intervalo de 5000 hasta un máximo de 7000 o 10000. El polímero de siloxano lineal de alto DP se puede usar como el único organopolisiloxano o bien se puede mezclar con un organopolisiloxano ramificado, un polímero de organosiloxano cíclico, un polímero de siloxano lineal de DP más bajo y/o una resina de siloxano ramificada. Preferiblemente, el polímero de siloxano lineal de alto DP representa al menos el 50 % en peso de cualquier mezcla de tales organopolisiloxanos.

Un organopolisiloxano ramificado puede comprender por ejemplo partes unidas mediante unidades de ramificación escogidas entre unidades $RSiO_{3/2}$ y unidades $SiO_{4/2}$, donde R representa un grupo orgánico. Un polímero de organosiloxano cíclico puede ser, por ejemplo, un oligómero cíclico tal como decametilciclopentasiloxano u octametilciclotetrasiloxano. Una resina de siloxano ramificada puede ser por ejemplo una resina de silsesquiloxano o una resina que comprende unidades $SiO_{4/2}$ o unidades $R_3SiO_{1/2}$, donde R representa un grupo orgánico.

Preferiblemente, la goma de silicona tiene plasticidad alta. Se considera que la plasticidad es alta cuando su valor es de al menos 50, preferiblemente al menos 55 y más preferiblemente al menos 60 milésimas de pulgada. La plasticidad se mide a temperatura ambiente (20, 23 o 25ºC) usando el procedimiento descrito en el estándar ASTM D926.

Los grupos orgánicos en el organopolisiloxano son preferiblemente grupos metilo; el polímero de siloxano lineal de alto DP es preferiblemente un polidimetilsiloxano. De manera alternativa, los grupos orgánicos pueden ser grupos etilo o superiores o pueden comprender grupos fenilo.

Hemos encontrado que la presencia del aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico durante el procesado para obtener una mezcla madre tiene un efecto más marcado sobre el organopolisiloxano que sobre el polímero orgánico termoplástico. El aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico evita un cambio en la estructura molecular del organopolisiloxano que se nota en las propiedades de la composición polimérica final formada mezclando en la segunda etapa (II) la mezcla madre con más polímero orgánico termoplástico. Si bien creemos que el efecto inicial del aditivo es inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico durante la producción de la mezcla madre, tal degradación o reticulación del polímero orgánico termoplástico no se nota habitualmente después de que la mezcla madre se haya mezclado con más polímero orgánico termoplástico en la segunda etapa (II). No es perceptible, por ejemplo, cuando se combina polipropileno con una carga o material de relleno a una temperatura por encima de su punto de fusión para formar una mezcla madre y la mezcla madre se mezcla después con más polímero orgánico termoplástico. Sin embargo, creemos que la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico puede iniciar un cambio en la estructura molecular del organopolisiloxano. De este modo, un problema que se aprecia como un cambio en la estructura molecular del organopolisiloxano se resuelve utilizando un aditivo que tiene su efecto inicial sobre el polímero orgánico termoplástico.

El organopolisiloxano de la mezcla madre según la presente invención es capaz de permanecer estable después de que se forme la composición polimérica final. Esto se puede observar midiendo el peso molecular del organosiloxano antes de formar la mezcla madre y después del procesado (es decir, después de mezclar la mezcla madre con el polímero orgánico termoplástico). El cambio en el peso molecular para mezclas madres según la presente invención es significativamente más bajo que el cambio de peso molecular del organopolisiloxano para mezclas madres que no contienen el aditivo.

Esto es sorprendente, especialmente para mezclas madre que contienen organopolisiloxanos que contienen grupo(s) funcional(es) tales como grupos funcionales que se esperaría que experimentasen modificaciones químicas en el proceso de mezcla. La presencia del aditivo parece ser capaz de evitar que ocurran reacciones en la etapa siguiente del proceso (etapa (II)), lo cual puede conducir a rendimientos diferentes de aplicación a aplicación. Preferiblemente, el organopolisiloxano comprende al menos un grupo funcional, es decir un grupo distinto al formado exclusivamente por un grupo alquilo.

Tal grupo alquilo es capaz de reaccionar por ejemplo mediante reacción radicálica. Preferiblemente, el organopolisiloxano comprende más de un grupo funcional, es decir, contiene grupos funcionales.

Un grupo funcional puede estar en posición terminal en el organopolisiloxano. De manera alternativa, o adicional, puede ser un grupo colgante, situado a lo largo de la cadena. Preferiblemente el grupo funcional está en posición terminal. Preferiblemente, al menos dos posiciones terminales del polímero están sustituidas por grupos funcionales. Cuando el organopolisiloxano es lineal, se prefiere que ambas unidades terminales estén sustituidas por grupos funcionales.

El grupo reactivo puede ser un grupo químico que contiene una o más de las funciones siguientes:

- alilo, por ejemplo, vinilo;
- un grupo cíclico que contiene al menos un enlace C=C insaturado , como por ejemplo un grupo fenilo;
- acriloxi, acrilo, metacriloxi, metacrilo, epoxi, amina, carboxilo, hidroxi, mercapto, carbinol, éster, acilo.

Preferiblemente, el grupo o grupos funcionales presentes en el organopolisiloxano están libres de grupos que contienen SiH. Preferiblemente, el grupo funcional contiene una o más de las funciones siguientes: vinilo, metacriloxi y acriloxi.

El aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o la reticulación del polímero orgánico termoplástico es preferiblemente un antioxidante.

Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento para la producción de una composición polimérica que comprende un organopolisiloxano dispersado en un polímero orgánico termoplástico, en el que, en una primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan a una temperatura a la cual tanto el polímero orgánico termoplástico como el organopolisiloxano están en fase líquida, para formar una mezcla madre, y en una segunda etapa (II) la mezcla madre se mezcla con más polímero orgánico termoplástico para formar una composición polimérica que tiene una concentración más baja de organopolisiloxano que la de la mezcla madre, caracterizado porque en la primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan en presencia de un antioxidante.

El aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o la reticulación del polímero orgánico termoplástico puede ser cualquiera de los tipos de antioxidantes listados en la sección 1.5 del “Plastics Additives Handbook”, (“Manual de aditivos para plásticos”), 6ª edición, publicado por Hanser Publishers, 2009, de los autores Hans Zweifel, Ralph D. Maier y Michael Schiller, páginas 10-19. El aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o la reticulación del polímero orgánico termoplástico puede ser por ejemplo un dador de H, un producto para descomponer hidroperóxidos, un eliminador de radicales alquilo, un desactivador de metales o un estabilizante multifuncional, tal como se define en “Plastics Additives Handbook”, o bien se puede usar una combinación de uno o más de estos estabilizantes.

Entre los ejemplos de dadores de H se incluyen los fenoles, en particular los antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y las aminas aromáticas secundarias. Ejemplos de antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos son el 2,6-di-(ter-butil)-fenol y sus ésteres tales como el tetrakis(3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol que está disponible comercialmente con la marca registrada “Irganox 1010”.

Entre los ejemplos de productos para descomponer hidroperóxidos se incluyen compuestos orgánicos de fósforo trivalente como fosfitos o fosfonitos y compuestos orgánicos de azufre como sulfuros orgánicos, ésteres del ácido 3,3-ditiopropiónico, sales metálicas de dialquilditiocarbamatos y sales metálicas de ditiofosfato.

Ejemplos de eliminadores de radicales alquilo son estabilizantes de aminas impedidas como la 2,2,6,6-tetrametil-piperidina y derivados suyos, N-hidroxil-aminas, derivados de 3-arilbenzofuranona y fenoles modificados con grupos acriloílo.

Estabilizantes multifuncionales son aquellos que combinan en una molécula más de una función escogida entre la funciones de dador de H, de descomponer hidroperóxidos, de eliminar radicales alquilo y de desactivar metales. Por ejemplo, los fenoles estéricamente impedidos con sustituyentes de sulfuros orgánicos actúan tanto como dadores de H como productos que descomponen los hidroperóxidos. Los fenoles modificados con grupos acriloílo que contienen al menos un grupo ter-butilo en posición orto respecto del grupo hidroxilo fenólico actúan tanto como dadores de H como eliminadores de radicales alquilo. Un ejemplo es el acrilato de 2-(2’-hidroxi-3’-ter-butil-5-metil)α-metilbencil-4-

metil-6-ter-butil-fenilo. Un desactivador de metales, que forma un complejo estable con metales como cobre, puede contener grupos fenólicos estéricamente impedidos. Un ejemplo es 3-(3'.5'-di-ter-butil-4-hidroxi)fenilpropionamida.

El aditivo estabilizante capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico está presente, preferentemente, en una cantidad de al menos 0,1 % en peso respecto del total de peso conjunto del polímero orgánico termoplástico y el poliorganosiloxano en la mezcla madre. Generalmente, el estabilizante está presente en una cantidad de como máximo 2 % en peso y habitualmente no más de 1 % en peso. Se pueden usar niveles de estabilizante mayores de 2 % pero generalmente no son necesarios para estabilizar la estructura molecular del organopolisiloxano.

El polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan para formar una mezcla madre a una temperatura a la cual tanto el polímero orgánico termoplástico como el organopolisiloxano están en fase líquida. Los organopolisiloxanos, por ejemplo, las gomas de silicona, son sustancias habitualmente líquidas a temperatura ambiente y/o por encima de la temperatura ambiente. En un procedimiento preferido, la primera etapa del proceso de la invención, (I), comprende las etapas de (I)(a) mezclar primero el polímero orgánico termoplástico y (I)(b) mezclar el polímero orgánico termoplástico fundido así producido con el organopolisiloxano. Preferiblemente, en la etapa (I)(a) el polímero orgánico termoplástico se funde en presencia del aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico. De manera alternativa, el aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico se puede añadir con el organopolisiloxano.

Preferiblemente, el polímero orgánico termoplástico de la mezcla madre es de la misma naturaleza que la matriz del polímero orgánico termoplástico. En otras realizaciones preferidas, el polímero orgánico termoplástico de la mezcla madre es distinto del polímero orgánico termoplástico de la matriz. Se necesita entonces alguna compatibilidad entre los polímeros. Preferiblemente, la mezcla madre contiene solo el polímero orgánico termoplástico, el organopolisiloxano y el aditivo. En otras realizaciones preferidas, la mezcla madre contiene el polímero orgánico termoplástico, un orgnaopolisiloxano, un aditivo y otro(s) componente(s).

Un equipo preferido para llevar a cabo la primera etapa (I) del procedimiento de la invención es un extrusor de husillo doble. El polímero orgánico termoplástico se puede fundir en la primera etapa del extrusor de husillo doble, preferiblemente en presencia del aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación. El organopolisiloxano se puede añadir a través de una portilla del extrusor colocada de tal forma que el organopolisiloxano se añade al polímero orgánico termoplástico fundido. El extruido se puede, por ejemplo, enfriar y dividir en gránulos ("pellets"), que es una forma conveniente de mezcla madre, para mezclar con más polímero orgánico termoplástico en la etapa (II).

La temperatura a la cual el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano de mezclan en la primera etapa (I) del procedimiento de la invención es generalmente igual o superior a la temperatura de fusión del polímero orgánico termoplástico e inferior a la temperatura a la cual se degrada el polímero orgánico termoplástico (incluso sin combinación y mezcla de alta energía). Para muchos polímeros orgánicos termoplásticos, incluyendo por ejemplo el polipropileno y el polietileno, una temperatura conveniente y eficaz para la primera etapa (I) del procedimiento de la invención es una temperatura en el intervalo de 180ºC a 250ºC, por ejemplo, una temperatura del extrusor en este intervalo. Se pueden preferir temperaturas en el intervalo de 200ºC a 230ºC.

Puesto que los organopolisiloxanos son incompatibles con la mayoría de los polímeros orgánicos termoplásticos, se necesita una alta energía de combinación ("compounding") para lograr una mezcla eficaz, es decir una alta energía en el extrusor o en otro dispositivo de mezcla por unidad de peso de polímero mezclado (polímero orgánico termoplástico más organopolisiloxano). La energía de combinación es preferiblemente lo bastante alta como para que el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclen de modo que el tamaño de dominios promedio de la fase de organopolisiloxano dispersada en la composición de polímero sea de 1 a 10 µm. Se necesita una alta energía de combinación que produzca una dispersión de la fase de organopolisiloxano muy fina y homogénea para conseguir todas las prestaciones de la mezcla madre de silicona que se prepara a partir de dos polímeros incompatibles. También es necesario conseguir una alta regularidad entre lotes, que es necesaria para los usuarios finales (las entidades que combinan plásticos, que mezclan la mezcla madre con otros polímeros orgánicos termoplásticos). Cuando no se controla bien la dispersión de silicona, ello da como resultado rendimientos irregulares cuando la mezcla madre se combina con una matriz polimérica orgánica termoplástica. Por ejemplo, puede dar como resultado que se formen geles durante la extrusión, que se produzcan grandes variaciones en los coeficientes de rozamiento, la deslaminación o la transferencia de la silicona de una superficie a otra durante la producción de películas. También pueden dar como resultado una baja y variable resistencia al rayado cuando se moldean piezas de plástico por inyección.

Para un dispositivo de mezcla continuo tal como un extrusor, la energía de combinación E = Par de fuerzas x N (velocidad de rotación del husillo en rpm) / Q (caudal en kg/h) (E = T.N/Q). El par de fuerzas T es proporcional a la potencia del dispositivo de mezcla. Para un dispositivo de mezcla impulsado eléctricamente a voltaje constante, la potencia es también proporcional a la intensidad de corriente eléctrica I. En este caso se puede calcular una magnitud E' proporcional a la energía de combinación, que es E' = intensidad de corriente I (en amperios) x N (velocidad de rotación del husillo en rpm) / Q (caudal en kg/h) (E = I.N/Q). Para un extrusor de doble hélice

funcionando con una fuente de alimentación de 380 voltios, una energía de composición calculada según lo anterior de 150 unidades se puede considerar como una energía de combinación alta que puede afectar a la estructura molecular y a la distribución de pesos moleculares del organopolisiloxano, por ejemplo, aumentando la polidispersividad del organopolisiloxano. La polidispersividad se define como el peso molecular promedio en peso Mw dividido por el peso molecular promedio en número Mn. Para un extrusor de doble husillo que funciona con una fuente de alimentación de 380 voltios, una energía de composición por encima de aproximadamente 250 unidades tendrá generalmente un efecto sustancial sobre la estructura molecular y sobre la distribución de pesos moleculares del organopolisiloxano.

La etapa (II) del procedimiento de la invención, en la cual se mezcla la mezcla madre con polímero orgánico termoplástico adicional para formar una composición polimérica que tiene una concentración de poliorganosiloxano más baja que la de la mezcla madre, no necesita el empleo de una cantidad de energía de composición y mezcla especialmente alta. La alta energía de composición usada en la etapa (I) del procedimiento de la invención proporciona una dispersión muy fina, homogénea, de la fase de organopolisiloxano en el polímero orgánico termoplástico de forma que la mezcla con más polímero orgánico termoplástico en la etapa (II) comprende esencialmente mezclar el polímero orgánico termoplástico con el mismo o con un polímero orgánico termoplástico compatible. La mezcla madre o “masterbatch” se puede vender a los clientes sin que estos necesiten emplear técnicas de mezcla muy intensas.

Otro objeto de la invención se refiere a las composiciones de polímero obtenidas / directamente obtenidas mediante el procedimiento de la invención.

Las composiciones producidas según la invención, que comprenden polímeros orgánicos termoplásticos que contienen organopolisiloxanos, se pueden emplear en diversas aplicaciones. Las composiciones de poliolefinas y poliésteres se pueden extrudir en forma de películas que se usan, por ejemplo, como materiales de envasado, o se pueden extrudir en forma de fibras que se pueden emplear para fabricar textiles tejidos o no tejidos. El organopolisiloxano proporciona propiedades de bajo rozamiento a las superficies, lo cual facilita la extrusión de las películas y las fibras. Se pueden usar composiciones de poliaminas y poliamidas en aplicaciones que requieran capacidad de repeler el agua y los aceites y resistencia a altas temperaturas; todas esas propiedades son realzadas por el organopolisiloxano. El polipropileno es uno de los materiales principales para usar en las piezas de interiores de automóviles. Las composiciones de polipropileno según la invención se pueden moldear para formar piezas de automóviles en las cuales el organopolisiloxano proporciona una resistencia mejorada al rayado y al desgaste producido por el uso. También se pueden usar las composiciones según la invención en otras aplicaciones tales como la fabricación de cables y alambres. Las composiciones según la invención se pueden usar en la fabricación de películas, fibras o estructuras moldeadas, por ejemplo, piezas del interior de automóviles.

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una composición polimérica que comprende un organopolisiloxano dispersado en un polímero orgánico termoplástico. Tal polímero orgánico termoplástico es, a menudo, susceptible de degradación termo-radicálica o de reticulación cuando se somete a una alta energía de composición y mezcla a una temperatura superior a la de su punto de fusión. En una primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan a una temperatura a la cual tanto el polímero orgánico termoplástico como el organopolisiloxano están en fase líquida, para formar una mezcla madre, y en una segunda etapa (II) la mezcla madre se mezcla con más polímero orgánico termoplástico para formar una composición polimérica que tiene una concentración más baja de organopolisiloxano que la de la mezcla madre. En la primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan en presencia de un aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico. El organopolisiloxano permanece estable durante el procesado.

La invención se amplía al uso de un antioxidante para estabilizar un organopolisiloxano de peso molecular promedio en peso Mw en el intervalo de 10.000 a 1.000.000, preferiblemente de 100.000 a 1.000.000, durante el proceso de mezcla en estado fundido del organopolisiloxano con un polímero orgánico termoplástico susceptible de degradación termo-radicálica o reticulación cuando se somete una alta energía de composición y mezcla a una temperatura superior a la de su punto de fusión.

La invención se ilustra con los ejemplos siguientes, en los cuales las partes y los porcentajes lo son en peso.

Ejemplos 1 y 2

Se premezclaron gránulos de homopolímero de polipropileno de índice de fluidez (MFI por sus siglas en inglés) 12 (medido a 230ºC / 2,16 kg) con 0,5 % de antioxidante Irganox 1010 puro y se introdujo la mezcla en un extrusor de doble husillo co-rotativo que tenía una relación L/D (longitud a diámetro) de 48 y un diámetro del husillo de 45 mm. La temperatura promedio en el husillo estaba entre 200 y 230ºC, que es superior a la temperatura de fusión del polipropileno (165ºC). El polipropileno se fundió en la primera sección del extrusor. Se añadió una goma de silicona a la fase de polipropileno ya fundido en el extrusor usando una bomba de engranajes. La goma de silicona era un polidimetilsiloxano sustancialmente lineal con funcionalidades vinilo de Mn 343600 y Mw 649900 (DP de aproximadamente 4650, MWD 1,89). La goma de silicona se añadió al polipropileno en cantidades iguales de peso.

El extrusor de doble husillo funcionaba a 380 voltios. En los ejemplos 1 y 2 se usaron diferentes velocidades de husillo, amperajes del motor y caudales de polímeros, como se muestra en la tabla 1. Según la velocidad del husillo y el amperaje del motor, el tiempo de estancia del fundido variaba entre 50 y 150 segundos.

El extruido comprendía una dispersión de la goma de silicona en la matriz de polipropileno. El extruido se enfrió con agua hasta temperatura ambiente y se granuló. Los gránulos se analizaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por las siglas en inglés) para determinar la distribución de tamaños de partículas de silicona. Se extrajeron muestras con xileno y se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel para determinar la información relativa a los pesos moleculares (Mn y Mw) y se calculó la polidispersividad MWD. Todos los datos se recogen en la tabla 1.

En los ejemplos para comparación C1 y C2, el polipropileno y la goma de silicona se mezclaron y extrudieron en las mismas proporciones y sustancialmente en las mismas condiciones de los ejemplos 1 y 2, respectivamente, pero sin añadir el Irganox 1010 o cualquier otro aditivo. Los resultados se muestran en la tabla 1.

En los ejemplos de comparación C1a y C2a, el polipropileno y la goma de silicona se mezclaron y extrudieron en las mismas proporciones y en las mismas condiciones de los ejemplos 1 y 2, respectivamente, pero reemplazando el Irganox 1010 por 1,5 % de un concentrado al 25 % de sílice Cab-O-Sil (marca registrada) tratada con un siloxano tapado con un silanol corto (sílice pirogénica), que es un aditivo conocido para estabilizar gomas de silicona, en el homopolímero de polipropileno de MFI 12. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1	C1	C1a	2	C2	C2a
Velocidad del husillo, rpm	550	550	550	250	250	250
Intensidad de corriente en el motor, amperios	45	45	45	85	85	85
Caudal kg/hora	50	50	50	80	100	80
% de Irganox 1010	0,5	0	0	0,5	0	0
% de concentrado de sílice	0	0	1,5	0	0	1,5
Mn	379200	476400	550700	375300	364600	388600
Mw	728500	1436000	1518000	666300	706500	7474100
MWD	1,92	3,01	2,76	1,78	1,95	1,92
Tamaño de partículas de silicona, µm	3	30	30	1	1	3

La comparación del ejemplo 1 con los ejemplos de comparación C1 y C1a muestra que el peso molecular del fundido de goma de silicona mezclado con polipropileno en las condiciones del ejemplo 1 sin ningún estabilizador (C1) aumenta de manera sustancial, al igual que la polidispersividad MWD. El peso molecular y la polidispersividad del fundido de goma de silicona mezclado con polipropileno en presencia del estabilizante a base de sílice conocido para polisiloxanos (C1a) aumenta aproximadamente en la misma proporción que la mezcla preparada sin ningún estabilizante, pero el peso molecular del fundido de goma de silicona mezclado en presencia del antioxidante Irganox 1010 aumenta solo ligeramente, indicando que el Irganox 1010 funciona como estabilizante de la silicona en este proceso mientras que el estabilizante a base de sílice no tiene efecto ninguno. Además, el tamaño de partículas de silicona de la dispersión de silicona en polipropileno en el ejemplo 1 es mucho menor que el de las dispersiones de silicona de los ejemplos de comparación C1 y C1a, lo cual indica que la estabilización del peso molecular de la goma de silicona permitía la formación de una dispersión más fina.

La comparación del ejemplo 2 con los ejemplos de comparación C2 y C2a muestra que en las condiciones del ejemplo 2 el peso molecular del fundido de goma de silicona mezclado con polipropileno sin ningún estabilizante (C2) aumenta ligeramente. El peso molecular del fundido de goma de silicona mezclado con polipropileno en presencia del estabilizante a base de sílice conocido para polisiloxanos (C2a) aumenta en aproximadamente la misma proporción que el de la mezcla preparada sin estabilizante, pero el peso molecular del fundido de goma de silicona mezclado en presencia del antioxidante Irganox 1010 no presenta un aumento significativo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de una composición polimérica que comprende un organopolisiloxano disperso en un polímero orgánico termoplástico, en el que en una primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan a una temperatura a la cual tanto el polímero orgánico termoplástico como el organopolisiloxano están en fase líquida, para formar una mezcla madre, y en una segunda etapa (II) la mezcla madre se mezcla con más polímero orgánico termoplástico para formar una composición polimérica que tiene una concentración más baja de organopolisiloxano que la de la mezcla madre, caracterizado porque en la primera etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan en presencia de un aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico es un antioxidante.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico es un antioxidante fenólico estéricamente impedido, preferiblemente tetrakis(3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico está presente en una cantidad de 0,1 % a 2 % en peso, respecto del peso combinado de polímero orgánico termoplástico y poliorganopolisiloxano en la mezcla madre.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el organopolisiloxano es un polímero de siloxano predominantemente lineal que tiene un grado de polimerización mayor de 4000.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero orgánico termoplástico es una poliolefina, preferiblemente polipropileno.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el polipropileno tiene un índice de fluidez inferior a 20.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa (I) el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan en una proporción de 10 a 50 partes en peso de organopolisiloxano por 90 a 50 partes en peso de polímero orgánico termoplástico para formar la mezcla madre.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la primera etapa (I) comprende las etapas de (I)(a) mezclar primero el polímero orgánico termoplástico en presencia del aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico y (I)(b) mezclar el polímero orgánico termoplástico fundido así producido con el organopolisiloxano.

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el polímero orgánico termoplástico y el organopolisiloxano se mezclan en un extrusor de doble husillo a una temperatura en el intervalo de 180 a 250ºC y en el que preferiblemente el extruido se enfría y se divide en gránulos (“pellets”).

11. Un procedimiento para la producción de una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el organopolisiloxano se estabiliza durante el proceso de mezcla del organopolisiloxano con un polímero orgánico termoplástico, siendo dicha mezcla a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero orgánico termoplástico, caracterizado porque el organopolisiloxano y el polímero orgánico termoplástico se mezclan en presencia de un aditivo capaz de inhibir la degradación termo-radicálica o reticulación del polímero orgánico termoplástico.

12. Uso de un antioxidante para estabilizar un organopolisiloxano de peso molecular promedio en peso Mw en el intervalo de 10.000 a 1.000.000, preferiblemente de 100.000 a 1.000.000 durante el proceso de mezcla en estado fundido del organopolisiloxano con el polímero orgánico termoplástico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.